

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-204289

(43)Date of publication of application : 25.07.2000

(51)Int.Cl.

C09D 5/03

B05D 1/24

B05D 7/24

C09D163/00

(21)Application number : 11-004404

(71)Applicant : DAINIPPON TORYO CO LTD

(22)Date of filing : 11.01.1999

(72)Inventor : MASUDA SHO  
IKEDA TOSHIKAZU  
NAGAO TETSUO  
NAKAI SUSUMU

## .54) POWDER PAINT COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a powder paint composition not causing generation of an abnormality such as sag and standing even in hot fluidized dip painting while holding excellent characteristics of the powder paint.

SOLUTION: The powder paint composition comprises per 100 pts.wt. of an epoxy resin having epoxy equivalent of from at least 400 g/eq to less than 1,200 g/eq, 20-200 pts.wt. of an epoxy resin having epoxy equivalent of from at least 1,200 g/eq to less than 2,400 g/eq, an epoxy resin curing agent of 2-50 pts.wt. and a pigment of 80-300 pts.wt., and its gelling time is 50-150 sec.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.03.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 18.08.2000

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-204289  
(P2000-204289A)

(43) 公開日 平成12年7月25日 (2000.7.25)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 9 D 5/03		C 0 9 D 5/03	4 D 0 7 5
B 0 5 D 1/24		B 0 5 D 1/24	4 J 0 3 8
	7/24		
	3 0 1		3 0 1 A
	3 0 2		3 0 2 U
C 0 9 D 163/00		C 0 9 D 163/00	
審査請求 有 請求項の数 1 O L (全 5 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-4404

(22) 出願日 平成11年1月11日 (1999.1.11)

(71) 出願人 000003322

大日本塗料株式会社

大阪府大阪市此花区西九条6丁目1番124号

(72) 発明者 増田 祥

愛知県岩倉市本町畑中58-102

(72) 発明者 池田 俊和

岐阜県可児市愛岐ヶ丘5-45

(72) 発明者 長尾 徹夫

愛知県春日井市高座台1-5-8

(74) 代理人 100065385

弁理士 山下 穰平 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粉体塗料組成物

(57) 【要約】

【課題】 粉体塗料の優れた特性を維持しながら、予熱流動浸漬塗装においてもタレやタマリといった塗膜の異常が発生しない粉体塗料組成物を提供する。

【解決手段】 エポキシ当量400g/e q以上1200g/e q未満のエポキシ樹脂100重量部に対し、エポキシ当量1200g/e q以上2400g/e q未満のエポキシ樹脂を20~200重量部、エポキシ樹脂硬化剤を2~50重量部、顔料を80~300重量部からなり、ゲルタイムが50~150秒である粉体塗料組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 エポキシ当量400g/e q以上1200g/e q未満のエポキシ樹脂100重量部に対し、エポキシ当量1200g/e q以上2400g/e q未満のエポキシ樹脂を20~200重量部、エポキシ樹脂硬化剤を2~50重量部、顔料を80~300重量部からなり、ゲルタイムが50~150秒であることを特徴とする粉体塗料組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、粉体塗料組成物に関し、特に粉体塗料の優れた特性を維持しながら、予熱流動浸漬塗装における作業性が良好な粉体塗料組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】粉体塗料は高分子樹脂を使用することによる優れた物理性能、塗装作業者の熟練度を必要としない作業性から多岐の分野にわたり使用が拡大している。特にエポキシ樹脂は、その金属基材に対する付着性、反応性の良さから主に屋内用途の被塗物に使用されてきた。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、エポキシ樹脂は他の粉体塗料に使用される樹脂、例えばアクリル樹脂と比較してより低分子量で粉体塗料として使用可能な常温固形を呈することが可能で、そのため逆に溶解時の粘度がアクリル樹脂と比較して低くなる。膜厚30μm前後の薄膜領域では塗面の平滑性は溶解粘度が低いほど良好であるため問題はないが、厚膜、特に予熱流動浸漬塗装を行う際には、被塗物への塗料の付着量が多くなり過ぎタレやタマリといった塗膜の異常が発生し易かった。

【0004】従って、本発明の目的は、粉体塗料の優れた特性を維持しながら、予熱流動浸漬塗装においてもタレやタマリといった塗膜の異常が発生しない粉体塗料組成物を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、使用するエポキシ樹脂の分子量分布に着目し、分子量分布いわゆるMn/Mwを大きくすれば、塗料のチクソトロピーが増大し、前述の塗膜異常が発生しにくくなることを見出した。

【0006】即ち、本発明の粉体塗料組成物は、エポキシ当量400g/e q以上1200g/e q未満のエポキシ樹脂100重量部に対し、エポキシ当量1200g/e q以上2400g/e q未満のエポキシ樹脂を20~200重量部、エポキシ樹脂硬化剤を2~50重量部、顔料を80~300重量部からなり、ゲルタイムが50~150秒であることを特徴とする。

## 【0007】

【発明の実施の形態】本件で使用するエポキシ樹脂としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ビスフェノールZ、ビスフェノールAD、オ-クレゾールノボラック型、フェノールノボラック型、アミングリシジルタイプ、脂環式、グリシジルエステルタイプのエポキシ樹脂、またはこれらの水添タイプまたはハロゲン化タイプが挙げられる。コスト面と性能のバランスからビスフェノールA、ビスフェノールFが好適である。これらのエポキシ樹脂は、公知の合成方法により合成することができる。ただし、粉体塗料として使用するためには、軟化点が30℃~160℃であることが好ましく、50℃~150℃であることがより好ましく、60℃~150℃であることが特に好ましい。軟化点が30℃未満であると常温で固体を維持することが難しく、粉体塗料の用途には好ましくない。また、軟化点が160℃を越えると熔融混練時の温度が反応温度以上となり、塗膜性能に深刻な影響を及ぼすので好ましくない。また、相転移温度は20℃以上であることが好ましく、30℃以上であることがより好ましく、40℃以上であることが特に好ましい。相転移温度が20℃未満であると常温で保管する際、ブロッキング等の粉体性状の悪化があるため好ましくない。

【0008】上記エポキシ樹脂のうちで、エポキシ当量が400g/e q以上1200g/e q未満と小さいエポキシ樹脂と、エポキシ当量1200g/e q以上2400g/e q未満と大きいエポキシ樹脂を使用する。当量が小さい方の樹脂が400g/e q未満の場合は、1200g/e q以上2400g/e q未満のエポキシ樹脂と混合して粉体塗料を作成する際、現状多く採用されている熔融混練方式では当量の小さい方の樹脂だけが溶解し練合機内でシエアが発生せず、当量の大きい樹脂が不溶のままになるので好ましくない。また、当量の小さい方の樹脂が1200g/e q以上、または、当量の大きい方の樹脂が1200g/e q未満であると、当量の小さい方の樹脂と当量の大きい方の樹脂との分子量差が無くなり分子量分布が大きくなるため好ましくない。また、当量の大きい方の樹脂が2400g/e q以上であると塗料混練時、組成物温度が高くなり過ぎ硬化が進行してしまうので好ましくない。

【0009】エポキシ樹脂に対する硬化剤としてはジアミノジフェニルメタン (DDM) のような芳香族ジアミン、脂肪族アミンと脂肪族ジカルボン酸の縮合物、ポリアミドアミン、ジシアンジアミド、イミダゾール等のアミン系硬化剤、無水テトラヒドロフタル酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、トリメリット酸エチレングリコールの縮合物のような酸無水物類、デカンジカルボン酸、イソフタル酸、酸末端ポリエステル樹脂のような酸系硬化剤、3 弗化硼素銅錯体等のルイス酸金属錯体類、平均で1分子当たりフェノール性水酸基を1.5個以上有する

フェノール系硬化剤が挙げられる。

【0010】顔料としては、通常塗料に用いられる顔料が使用できる。例えば、着色顔料としては酸化チタン、ベンガラ、酸化鉄、キナクリドン、カーボンブラック、アゾ化合物、ジオキサン、インダンスレンブルー、フタロシアニンの金属錯体、その他金属塩を主とするものが挙げられる。体質顔料としては硫酸バリウム、二酸化シリコン、タルク、炭酸カルシウム、チタン酸カリウムウイスカ、ホウ酸アルミニウムウイスカ、ウォラストナイト、酸化アルミニウム、アスベスト、セラミックパウダー等が挙げられる。また、ストロンチウムクロメート、カルシウムやストロンチウムといった金属をドーピングしたヒドロキシアパタイト等の防錆顔料も使用可能である。

【0011】本発明の粉体塗料組成物には、必要に応じて、レベリング剤、ワックス、脱泡剤、難燃剤、酸化防止剤、UVアブゾーバー、変成剤等の添加剤を添加することが可能である。変成剤としては、熱可塑性樹脂、例えば石油樹脂、尿素アルデヒド樹脂、テルペン、ポリオレフィン等が挙げられる。添加剤の添加量は、0.1～20重量部程度が好ましい。

【0012】エポキシ当量が400g/eq以上1200g/eq未満のエポキシ樹脂100重量部に対し、エポキシ当量1200g/eq以上2400g/eq未満のエポキシ樹脂を20～200重量部、エポキシ樹脂硬化剤を2～50重量部、顔料を80～300重量部の範囲で添加する。常温で混合した後、1軸、2軸押し出し機等の粉体塗料製造に常用される混練機を用い、混練する。混練して形成されたペレットをピンミル等の粉碎機を用いて粉碎を行い、篩い等を用いて任意の粒度分布に調整する。エポキシ当量1200g/eq以上2400g/eq未満のエポキシ樹脂の添加量が20重量部未満の場合、分子量分布が十分に増大せずタレ性向上の効果が無い。逆に、200重量部を越えて添加すると塗料混練時、被練合物の温度上昇が大きくなり塗料の半ゲル化（半硬化）が進行し、塗膜の平滑性が損なわれるので好ましくない。また、当量が2400g/eq以上の場合も同様の結果になる。

【0013】予熱流動浸漬塗装における本発明の組成物の挙動は必ずしも明らかではないが、次のように説明できる。エポキシ樹脂に限らず高分子量物は低分子量物から高分子量物の混合物である。ただし、合成して得られた樹脂は各分子量が均一に分散された状態であるためチクソ性に乏しい。

【0014】そこで、意図的に更に、高分子量のエポキシ樹脂を添加することによりMn/Mwを増大させ、しかも各分子量物の分散度合いが合成したままのものと比べ劣るためチクソ性が増大する。

【0015】予熱流動浸漬塗装において、予熱された被塗物が塗料の流動している流動層内に浸漬された直後

は、温度が高い状態で分子運動も大きく高いシエアがかかっている状態と同様と考えられる。そして、流動層から被塗物が引き上げられたとき被塗物の温度は低下しており、分子運動は小さくなりシエアは低い状態と考えられる。つまり、シエアが高いときは流動性が良好なため被塗物の隅々まで塗料が進入するが、シエアが低い状態では増粘し、タレやタマリが発生しにくくなる。

【0016】

【実施例】本発明をより詳細に説明するために実施例を挙げる。なお、実施例中「部」は重量部を示す。

【0017】（実施例1）エポキシ当量915g/eq（軟化点103℃）のエポキシ樹脂（油化シェルエポキシ製 エピコート 1004F）を100部、エポキシ当量1900g/eq（軟化点128℃）のエポキシ樹脂（油化シェルエポキシ製 エピコート1007）を100部に、2-フェニルイミダゾリンを7部、レベリング剤としてアクリル酸エステルシリカ含浸物（BYK-chemie社製 BYK-360P）を5部、シリカを100部、二酸化チタンを30部、カーボンブラックを1部混合し、練合、粉碎、分級を行い、平均粒径80μmの粉体塗料Aを作成した。

【0018】（実施例2）エポキシ当量800g/eq（軟化点85℃）のエポキシ樹脂（東都化成製エポトートYDF-803）を100部、エポキシ当量1900g/eqのエポキシ樹脂（油化シェルエポキシ製 エピコート 1007）を150部に、アジピン酸ジヒドラジド（ADH）を8部、2-フェニルイミダゾールを0.4部、レベリング剤としてアクリル酸エステルシリカ含浸物（BYK-chemie社製 BYK-360P）を5部、二酸化チタンを150部、カーボンブラックを1部混合し、練合、粉碎、分級を行い、平均粒径60μmの粉体塗料Bを作成した。

【0019】（比較例1）エポキシ当量915g/eqのエポキシ樹脂（油化シェルエポキシ製 エピコート 1004F）を100部、エポキシ当量1900g/eqのエポキシ樹脂（油化シェルエポキシ製 エピコート 1007）を10部に、2-フェニルイミダゾリンを5部、レベリング剤としてアクリル酸エステルシリカ含浸物（BYK-chemie社製 BYK-360P）を4部、シリカを40部、二酸化チタンを30部、カーボンブラックを1部混合し、練合、粉碎、分級を行い、平均粒径80μmの粉体塗料Cを作成した。

【0020】（比較例2）エポキシ当量800g/eqのエポキシ樹脂（東都化成製 エポトートYDF-803）を100部、エポキシ当量1900g/eqのエポキシ樹脂（油化シェルエポキシ製 エピコート 1007）を250部に、アジピン酸ジヒドラジドを9部、2-フェニルイミダゾールを0.5部、レベリング剤としてアクリル酸エステルシリカ含浸物（BYK-chemie社製 BYK-360P）を5部、二酸化チタンを

180部、カーボンブラックを1部混合し、練合、粉碎、分級を行い、平均粒径 $80\mu\text{m}$ の粉体塗料Dを作成した。

【0021】(比較例3)エポキシ当量 $915\text{g}/\text{eq}$ のエポキシ樹脂(油化シエルエポキシ製 エピコート1004F)を100部、エポキシ当量 $3850\text{g}/\text{eq}$ (軟化点 $158^\circ\text{C}$ )のエポキシ樹脂(油化シエルエポキシ製 エピコート1010)を100部に、2-フェニルイミダゾリンを4部、レベリング剤としてアクリル酸エステルシリカ含浸物(BYK-chemie社製 10 BYK-360P)を5部、シリカを40部、二酸化チタンを30部、カーボンブラックを1部混合し、練合、粉碎、分級を行い、平均粒径 $80\mu\text{m}$ の粉体塗料Eを作成しようとしたが練合機内でゲル化してしまった。

【0022】作成した塗料に対し以下の評価を行った。

【0023】評価項目2～4に関しては1.6mm厚の\*

\*鉄板を予め $200^\circ\text{C}$ に加熱しておき、静電塗装機(松尾産業社製 PG-1)を用いて $80\text{KV}$ の静電圧で塗装を行い、 $300\mu\text{m}$ の塗膜厚にし $200^\circ\text{C}$ で10分間焼付を行って評価した。結果は表1に示す。

【0024】

1. ゲルタイム(秒): ストロークキュア法
2. 塗面状態: 目視観察
3. 耐衝撃性: デュボン式衝撃試験機、ボンチ径 1/2インチ、錘重量 500g、落下高さ(cm)
4. エリクセン試験: JIS K5400 8.2準拠
5. タレ試験: 7mm厚のネズミ鉄板を予め $200^\circ\text{C}$ に加熱し流動タンク内で流動状態にした粉体塗料中に5秒間浸漬させテストピース下端のタレ発生具合と膜厚( $\mu\text{m}$ )を測定した。

【0025】

【表1】

表1

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
粉体塗料	A	B	C	D	E
エピコート1004F	100		100		100
YDF-803		100		100	
エピコート1007	100	150	10	250	
エピコート1010					100
ADH		8		9	
2-フェニルイミダゾリン	7		5		4
2-フェニルイミダゾール		0.4		0.5	
BYK-360P	5	5	4	5	5
シリカ	100		40		40
二酸化チタン	30	150	30	180	30
カーボンブラック	1	1	1	1	1
1. ゲルタイム	85	90	80	91	測定不可
2. 塗面状態	良好	良好	良好	肌荒	不成膜
3. 耐衝撃性	50	50	50	50	測定不可
4. エリクセン	4mm以上	4mm以上	4mm以上	4mm以上	測定不可
5. タレ試験 タレ発生の有無	無し	無し	有り	無し	測定不可
テストピース下端膜厚	910	920	800	950	測定不可

【0026】

【発明の効果】本発明による組成物は、予熱流動浸漬塗装における作業性が良好であり、 $900\mu\text{m}$ 以上の塗膜

厚でもタレたまりの発生がない。

【0027】得られる塗膜も従来からの粉体塗料塗膜と遜色は無く、良好な塗膜が得られる。またゲルタイムが

(5)

特開 2000-204289

7

8

90秒以下であれば、予熱条件によっては再加熱が不要になる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 中井 進  
大阪府貝塚市半田309-17

Fターム(参考) 4D075 AB08 BB22X CA50 DB01  
EA02 EB33 EB56 EC11  
4J038 DB061 DB071 DB091 DB131  
DB151 DB261 GA07 KA03  
KA08 MA02 NA02 PA02